Ueber eine allgemeine Methode

zur

Darstellung substituirter Benzylamine

und einige

Alkylderivate des Benzylamins.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

bei der

hohen philosophischen Fakultät

der

Friedrich-Alexanders-Universität Erlangen

vorgelegt von

Hans Zaunschirm

aus

Wildon in Steiermark.

ERLANGEN.

Druck der Universitäts-Buchdruckerei von Junge & Sohn.

1887.

Die vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der königl. bayer. Universität Erlangen ausgeführt und ist es mir eine angenehme Pflicht, meinem hochverehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. O. Fischer für die mir in reichstem Masse erwiesene Anregung und Unterstützung auch an dieser Stelle meinen besten Dank auszusprechen.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546420_0103

Im Anfange dieses Jahrhunderts gelang es Sertürner, aus dem Opium eine krystallinische, stickstoffhaltige Substanz, das Morphin zu isoliren, welche ähnliche Eigenschaften wie das Ammoniak besass. Diese Entdeckung gab den Anlass zu einer Reihe von ähnlichen Arbeiten, wobei Strychnin, Brucin, Chinin und noch andere ähnliche Körper dargestellt wurden, welche man mit den Namen Alkakaloide bezeichnete. Die ersten künstlichen organischen Basen wurden 1826 von Unverdorben durch Destillation des Indigo erhalten, während Runge dieselben aus dem Theeröl abschied. Eine allgemeine Methode, organische Basen künstlich darzustellen, entdeckte 1842 Zinin, indem er Kohlenwasserstoffe in Nitroverbindungen verwandelte und durch Reduction in Basen überführte. Durch die Untersuchungen von A. Wurtz und A. W. Hofmann wurde über diese wichtige Körpergruppe weiteres Licht verbreitet.

Unter den Theorien, welche bezüglich der Constitution der organischen Basen aufgestellt worden sind, haben zwei: die Ammoniak- und die Amidtheorie besondere Bedeutung. Die erstere rührt von Berzelius, letztere von Liebig her.

Nach Berzelius präexistirt das Ammoniak in den organischen Basen; letztere sind seiner Ansicht nach zusammengesetzte Ammoniake, in denen sich manigfache Paarlinge dem ursprünglichen Ammoniakkern zugesellt

haben, ohne die fundamentalen Eigenschaften desselben wesentlich zu beeinträchtigen.

Liebig bestreitet, dass das Ammoniak in den organischen Basen als solches vorherrscht, er glaubte vielmehr, dass die Bildung derselben vor sich gehe durch die Einwirkung elektropositiver Oxyde oder Chloride etc , unter deren Einfluss das Ammoniak reducirt wurde, welches sich dann mit dem Radical dieses Oxydes verbindet. So wurde im Anschluss an die Ansichten von Berzelius das Aethylamin als ein gepaartes Ammoniak, $C_2H_4 + NH_3$, betrachtet, während man die Formel nach Liebig's Ansichten $C_2H_5 . NH_2$ schrieb.

Heute betrachtet man die organischen Basen, welche man speciell mit dem Namen Amine bezeichnet, als Ammoniak resp. Ammoniumhydroxyd, in welchen ein, zwei, drei oder vier Wasserstoffatome durch Radicale vertreten sind. Von diesem Gesichtspunkte unterscheidet man:

I. Primäre Basen oder Aminbasen. Dieselben enthalten die einwerthige Amidogruppe NH_2.

II. Secundäre Basen oder Imidbasen; in denselben ist die zweiwerthige Imidogruppe NH vorhanden.

III. Tertiäre Basen oder Nitrilbasen, in welchen alle drei Wasserstoffatome des Ammoniaks durch Radicale vertreten sind.

IV. Die quartärnären Basen oder Ammoniumbasen leiten sich von dem Ammoniumhydroxyd durch Ersatz der vier Wasserstoffatome durch Radicale ab.

Andererseits kann man die Amine entstanden denken, wenn der Rest des Ammoniaks NH_2 an Stelle von Wasserstoffatomen in Kohlenwasserstoffen tritt. Je nachdem ein oder mehrere Wasserstoffatome durch NH_2 ersetzt sind, bezeichnet man die entstandenen Körper als ein Monamin, Diamin u. s. w.

Bei den fett-aromatischen Körpern kann die Amido-

gruppe sowohl Wasserstoff des Benzolrestes als auch der Seitenkette vertreten. Das Taluol liefert auf diese Weise Taluidin und das damit isomere Benzylamin. Ein Amidobenzylamin wurde von H. Amsel und A. W. Hofmann[1]) dargestellt.

Die Amine der Benzolkohlenwasserstoffe verhalten sich im allgemeinen wie die der Methanreihe, unterscheiden sich aber von letzteren ebenso bestimmt, wie die Phenole von den Alkoholen, wesbalb man sie nach dem Vorschlage von Griess[2]) Amidoverbindungen nennt. Die Amine verhalten sich dem Ammoniak ganz ähnlich, lösen sich mit Ausnahme der höchsten leicht in Wasser, sie riechen ammoniakalisch oder fischartig und reagiren stark alkalisch. Die Amidoverbindungen zeigen einen meist nur schwachen, aromatischen Geruch und reagiren auf Lakmus nicht. Sie vereinigen sich mit Säuren leicht zu Salzen, welche aber sauer reagiren, da die Phenylgruppe einen mehr negativen Character besitzt. Noch weniger basisch sind die durch Phenylirung entstehenden secundären Basen wie Diphenylamin, deren Salze schon durch Wasser zerlegt werden; das Triphenylamin ist nicht mehr befähigt, Salze zu geben. Die Basicität der Amine der Fettreihe nimmt dagegen mit der Zahl der Alkyle zu.

Das Benzylamin steht in seinem chemischen Verhalten zwischen beiden vorher erwähnten Gruppen; es mischt sich in allen Verhältnissen mit Wasser, absorbirt an der Luft rasch Kohlensäure unter Bildung eines krystallinischen Salzes, welche Eigenschaft alle Amine zeigen, und reagirt stark alkalisch. Seine Salze geben keine Reaction. Alle drei Benzylamine sind dargestellt und zwar ist das Mono- und Dibenzylamin flüssig, das Tribenzylamin hingegen fest.

---

1) Ber. D. Chem. Ges. 19, 1284.

2) Ann. Chem. Pharm. 121, 258.

Sie entstehen bei der Einwirkung von alkoholischem Ammoniak auf Benzylchlorid im Einschlussrohr und zwar entstehen alle drei Benzylamine nebeneinander [1] [2] [3], die man mittelst der salzsauren Salze trennt. In geringster Menge entsteht stets das Monobenzylamin, während das Tri- und Dibenzylamin dagegen in sehr wechselnden Verhältnissen erhalten wurde.

Das Monobenzylamin ist 1861 zuerst von Mendius[4] bei der Behandlung von Benzonitril mit nascirendem Wasserstoff, später von A. W. Hofmann[5] aus dem Thiobenzamid $C_7H_5S \cdot NH_2$ durch Behandlung mit demselben Agens erhalten worden. Es entsteht ferner wie oben angegeben, bei der Einwirkung von Benzylchlorid auf Ammoniak und lässt sich auch mit Vortheil aus dem Cyansäure-Benzyläther mit Kalihydrat erhalten [6] [7]. Es wurde noch erhalten durch trockene Destillation von Phenylamidoessigsäure (Tiemann, Friedländer) [8], sowie aus Phenylacetamid mit Brom und Kalilauge (Hofmann) [9] und entsteht auch durch Reduction von Benzylidenphenylhydrazin (Tafel) [10], sowie es in neuerer Zeit auch durch Erhitzen von Benzaldehyd mit Glycerin (Curtius, Lederer) [11] und durch Reduction des Benzaldoxims (H. Goldschmidt) [12] dargestellt wurde.

1) Connizzaro, Ann. Ch. Pharm. 134, 128.
2) Limpricht, Ann. Ch. Pharm 144, 304.
3) Connizzaro, Ann. Ch. Pharm. Suppl. 4, 24.
4) Ann. Chem. Pharm. 121, 129.
5) Ber. D. Chem. Ges. 1, 102.
6) Connizzaro, Ann. Chem. Pharm. Suppl. 4, 24.
7) Strakosch, Ber. D. Chem. Ges. 5, 692.
8) Ber. D. Chem. Ges. 14, 1969.
9) Ber. D. Chem. Ges. 18, 2738.
10) Ber. D. Chem. Ges. 19, 1928.
11) Ber. D. Chem. Ges. 19, 2463.
12) Ber. D. Chem. Ges. 19, 3232.

Substituirte Benzylamine sind aus substituirten Benzylchloriden erhalten worden, doch sind deren noch sehr wenige bekannt.

O. Fischer[1]) fand nun, dass sich die aus aromatischen Aldehyden und Basen entstehenden Condensationsproducte vom Typus des Hydrobenzamids oder Benzylidenanilins in Benzylamin resp. in substituirte Benzylamine verwandeln lassen.

Da diese Condensationsproducte mit Säuren bei Gegenwart von Wasser wieder in ihre Componenten zerfallen, so musste von einer Reduction in saurer Lösung abgesehen werden, dagegen gelang es leicht Wasserstoff anzulagern, wenn die Reduction mit absolutem Alkohol und Natrium ausgeführt wurde. Aus Hydrobenzamid wurde so Benzylamin, aus Benzylidenanilin Benzylanilin erhalten.

Auf Anregung des Herrn Prof. Dr. O. Fischer habe ich die nähere Ausarbeitung dieser Methode unternommen und theile im Nachstehenden die gewonnenen Resultate mit.

Experimenteller Theil.

Das Hydrobenzamid wurde nach Laurent[2]) durch Versetzen von Benzaldehyd mit überschüssigem, kaustischem Ammoniak, Waschen der nach einigen Tagen abgeschiedenen Krystalle mit Wasser, Alkohol und Aether und Umkrystallisiren aus absolutem Alkohol dargestellt.

Reduction des Hydrobenzamids mit metallischem Natrium.

20 gr. Hydrobenzamid wurden mit 12 gr. Natrium reducirt. Die Reduction wurde in der Weise durchgeführt, dass das Hydrobenzamid in wenig heissem, über Kalk ge-

1) Ber. D. Chem. Ges. 19, 748.

2) Ann. 21, 130.

trocknetem, absolutem Alkohol gelöst wurde. Der mit einem Rückflusskühler versehene Kolben wurde sodann auf einem Wasserbade erwärmt und das Natrium in kleinen Scheibchen eingetragen. Sobald die Ausscheidung von Natriumalkoholat begann, wurde wieder etwas Alkohol zugegeben, da es nicht nöthig ist sogleich die ganze zur Bildung und Lösung des Alkoholates nöthige Menge anzuwenden, weil sonst in Folge der starken Verdünnung die Reduction weit langsamer verläuft. Das Natrium schmilzt bei dieser Operation zu kleinen Kügelchen zusammen und wirkt auf die concentrirte Lösung sehr energisch ein.

Nachdem sich alles Natrium aufgelöst hatte, wurde die Flüssigkeit aus einem Oelbade abdestillirt bei einer Temperatur bis zu 200° C.; dabei war ein starker Geruch nach Ammoniak wahrnehmbar. Das mit Salzsäure angesäuerte Destillat wurde eingedampft, mit Natronlauge alkalisch gemacht und durch Ausschütteln mit Aether das Benzylamin gewonnen. Die Ausbeute war keine gute zu nennen.

Die im Kolben zurückgebliebene, zum grossen Theil aus Natriumalkoholat bestehende Masse wurde mit Wasser versetzt; es hinterblieb dann ein dickes, braunes Oel, welches über Asbest abfiltrirt und durch mehrmaliges Auskochen mit heisser verdünnter Salzsäure einen schwarzen Rückstand hinterlässt, während aus der heissen Lösung nach dem Erkalten salzsaures Dibenzylamin ausfällt, welches, nochmals umkrystallisirt in schönen weissen Blättchen erhalten wurde, welche den Schmelzpunkt von 254° C. zeigten. Aus der Lösung des salzsauren Salzes in Wasser wurde durch Zusatz von salpetersaurem Kali das schwer lösliche, salpetersaure Salz in weissen Nadeln erhalten und dessen Schmelzpunkt zu 187° C. gefunden.

I. 0,2135 gr. Substanz gaben 12 ccm Stickstoff bei 16° C. und 735 mm Luftdruck.

II. 0,4115 gr. Substanz gaben 23,5 ccm Stickstoff bei 16° C. und 735 mm Luftdruck.

	Gefunden		Berechnet für $C_{14}H_{15}N$. HCl
	I.	II	
N	6,33	6,43	5,99 p. Ct.

Das Hydrobenzamid zerlegt sich daher bei der Reduction nach folgender Gleichung in Mono- und Dibenzylamin:

$$\left.\begin{matrix} C_6H_5CH = N \\ C_6H_5CH = N \end{matrix}\right\rangle CHC_6H_5 + H_6 =$$

$$C_6H_5CH_2NH_2 + \left.\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix}\right\rangle NH.$$

Bequemer gewinnt man beide Benzylamine auf folgende Weise . Nach Beendigung der Reduction wird die Lösung stark mit Wasser verdünnt, mit Salzsäure angesäuert und etwas eingedampft. Nach dem Erkalten scheidet sich salzsaures Dibenzylamin aus, welches ausserdem noch braune Zersetzungsproducte enthält. Aus dem Filtrate kann durch Einleiten von überhitztem Wasserdampf oder durch Ausschütteln der alkalischen Lösung mit Aether das Benzylamin leicht gewonnen werden.

Die Reduction wurde noch in einigen Proben mit verschiedenen Mengen Natrium in der Kälte und Wärme versucht, die Ausbeute an Benzylamin war immer eine geringe. Glatter verläuft der Prozess, wenn man statt metallischem Natrium Natriumamalgam anwendet, wobei das Dibenzylamin sofort sehr rein ohne braune Beimengungen erhalten wird, wie folgender Versuch zeigt.

Reduction des Hydrobenzamids mit Natriumamalgam.

66 gr. Hydrobenzamid wurden in einem geräumigen Rundkolben unter schwachem Erwärmen in absolutem Alkohol gelöst und allmählich Natriumamalgam eingetragen; das Amalgam enthielt die dreifache Menge Natrium, welche

nöthig war, alles Hydrobenzamid in Mono- und Dibenzylamin überzuführen.

Beim Eintragen des Amalgams trat bald ein starker Geruch nach Ammoniak auf und wurde die Reduction unter Erwärmen auf dem Wasserbade zu Ende geführt, da das Quecksilber hartnäckig stets etwas Amalgam eingeschlossen hält; auch dabei war eine starke Ammoniakentwicklung bemerkbar.

Die etwas gelblich gefärbte Flüssigkeit wurde sodann vom Quecksilber abgegossen, mit Wasser und Salzsäure bis zur sauren Reaction versetzt und der grösste Theil des Alkohols durch Abdampfen entfernt. Nach dem Erkalten schied sich salzsaures Dibenzylamin und Kochsalz als weisse Masse aus. Der ganze Krystallbrei wurde einige Male mit kaltem Wasser decantirt und filtrirt, sodann aus Wasser, welches etwas Alkohol und Salzsäure enthielt, umkrystallisirt, und wurden so 30 gr. trockenes salzsaures Dibenzylamin in schönen weissen Blättchen erhalten, welche den richtigen Schmelzpunkt von 256° zeigten.

Das Filtrat wurde noch etwas eingedampft, von dem ausgeschiedenen Kochsalz getrennt, mit viel Lauge versetzt und mit Aether ausgeschüttelt; diese ätherische Lösung wurde mit einigen Stücken Aetzkali getrocknet und nach dem Verdampfen des Aethers das Benzylamin durch Fractionirung gewonnen. Die Ausbeute betrug 4 gr.

Die alkalische Lösung gab mit Wasserdampf destillirt noch etwas Benzylamin, woraus mit Salzsäure noch 2,5 gr. des salzsauren Salzes (Schmp. 240°) gewonnen wurden.

Die rückständige alkalische Lösung gab langsam für sich destillirt kein Benzylamin mehr ab.

Nach obiger Gleichung geben 66 gr. Hydrobenzamid 50 gr. salzsaures Dibenzylamin und 23 gr. freies Benzylamin, während in Wirklichkeit vom ersteren 30 gr., vom letzteren 6 gr. erhalten wurden.

Zum näheren Studium obiger Reaction wurden noch folgende Versuche gemacht.

8 gr. freies Dibenzylamin wurden in wenig Alkohol gelöst und mit der gleichen Menge metallischem Natrium behandelt. Auftreten von Ammoniak konnte nicht constatirt werden. Ich erhielt wieder 7 gr. reines salzsaures Salz, was etwa 6 gr. Base entspricht.

Auch bei der Einwirkung von metallischem Natrium auf eine alkoholische Benzylaminlösung konnte keine Ammoniakentwicklung constatirt werden, ebenso wenig nachdem die Lösung mit Wasser alkalisch gemacht worden war.

Schliesslich habe ich 20 gr. Hydrobenzamid mit Natriumamalgam in der Kälte reducirt und letzteres einige Tage bei gewöhnlicher Temperatur unter öfterem Umschütteln einwirken gelassen. Beim Eintragen des Amalgams trat bald ein starker Ammoniakgeruch auf, es wurden ca. 20 Tropfen vom Wasser befreiter Eisessig zugesetzt. Die Ausbeute betrug 1,5 gr. Benzylamin.

Nitrosodibenzylamin.

$$\begin{matrix} C_6H_5CH_2 \\ C_6H_5CH_2 \end{matrix} > N . NO$$

W. Rohde [1]) erhielt dasselbe beim Kochen einer concentrirten alkoholischen Lösung von Tribenzylamin mit roher Salpetersäure, wobei das Tribenzylamin in Nitrosodibenzylamin und Bittermandelöl zerfiel.

Ich stellte dasselbe direkt durch Versetzen einer heissen, wässerigen Lösung des salzsauren Dibenzylamin mit einer conc Lösung von Natriumnitrit dar; das ausgeschiedene Oel erstarrte bald zu einer gelben Masse, welche in Aether vollständig löslich war und aus Alkohol in Blättchen krystallisirte, welche einen Stich in's gelbe zeigten.

1) Ann. 151, 366.

Der Schmelzpunkt blieb nach zweimaligem Umkrystallisiren constant bei 59° C., während Rhode 52° C. fand.

Mit wasserfreier, alkoholischer Salzsäure setzt es sich in der Kälte in salzsaures Dibenzylamin um, welches sich bald in glänzenden Blättchen ausscheidet.

0,303 gr. Substanz gaben 33,5 ccm Stickstoff bei 739 mm Luftdruck und 12° C.

Gefunden	Berechnet für $C_{14}H_{14}N_2O$	
N 12,75	12,38	p. Ct.

Ich stellte nach der oben angegebenen Reductionsmethode einige alkylirte Benzylamine dar, welche dem gewöhnlichen Benzylamin sehr ähnlich sind. Zu diesem Behufe wurden die Condensationsproducte des Benzaldehydes mit primären Aminen der Fettreihe der Reduction unterworfen, und zwar wurde nicht Natrium, sondern Natriumamalgam angewendet, der Prozess geht dann glatt vor sich und konnten stets gute Ausbeuten erhalten werden.

Die Einwirkung von primären Methanaminen auf aromatische Aldehyde wurde zuerst von Schiff[1]) studirt. Er erhielt aus Isoamylamin und Bittermandelöl einen öligen Körper mit der Zusammensetzung $C_6H_5CH = NC_5H_{11}$.

Benzylidenaethylamin.

$$C_6H_5CH = NC_2H_5.$$

Diese Verbindung wurde durch Zusammengiessen von Benzaldehyd mit einer wässerigen, 33procentigen Lösung von Aethylamin dargestellt und zwar so, dass je ein Molekül Aldehyd auf ein Molekül Amin wirkte, so dass die Reaction nach folgender Gleichung vor sich ging:

$$C_6H_5CHO + H_2N.C_2H_5 = C_6H_5CH = NC_2H_5 + H_2O.$$

Bei der gegenseitigen Einwirkung erwärmte sich das Gemenge bedeutend; man kann die Einwirkung auch in

1) Ann. 140, 93.

alkoholischer Lösung vor sich gehen lassen. Die Lösung wurde sodann mit Aether ausgeschüttelt, die ätherische Lösung über kohlensaurem Kali getrocknet und nach der Verdampfung des Aethers fractionirt. Siedepunkt 195° C. (uncor.) bei 749 mm Luftdruck. Die Ausbeute betrug 78 p. Ct. des Aldehydes.

Der Körper bildet eine stechend riechende, wasserklare, ölige Flüssigkeit, welche sich mit Wasser nicht mischt, in Alkohol und Aether jedoch leicht löslich ist; mit verdünnten Säuren zersetzt er sich wieder in die Ausgangskörper. Zur Analyse wurde derselbe noch einmal fractionirt

0,329 gr. Substanz gaben 0,2525 gr. Wasser und 0,978 gr. Kohlensäure.

0,340 gr. Substanz gaben 32 ccm Stickstoff bei 13° C. und 732 mm Luftdruck.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{11}N$
C 81,06	81,20 p. Ct.
H 8,52	8,27 „
N 10,70	10,53 „

Aethylbenzylamin.

$$N\begin{cases}C_2H_5\\C_6H_5CH_2\\H\end{cases}$$

Diese Base bildet sich aus der vorhergehenden Verbindung nach folgender Gleichung:

$$C_6H_5CH = N.C_2H_5 + H_2 = C_6H_5CH_2.HNC_2H_5.$$

Die Reduction wurde mit Natriumamalgam wie beim Hydrobenzamid durchgeführt. Es konnte dabei nur eine geringe Ammoniakentwicklung bemerkt werden. Die vom Quecksilber abgegossene Lösung wurde mit Wasser versetzt, mit Salzsäure angesäuert und etwas eingedampft; die wässerige Lösung enthält das salzsaure Salz der Base.

Durch Versetzen mit viel Natronlauge, Ausschütteln mit Aether, Trocknen der ätherischen Lösung über Aetzkali wurde die Base durch zweimaliges Fractioniren rein gewonnen.

Dieselbe siedet von 191—194° C. (uncor.) bei 740 mm Druck. Führt man die Reduction ohne Erwärmen durch, so steigt die Ausbeute bis 70 p. Ct. der Theorie. Sie riecht ähnlich dem Benzylamin nach Häringslake, zieht an der Luft nur wenig Kohlensäure an, mit Salzsäuredämpfen bildet sie weisse Nebel. Die wasserklare, ölige Base mischt sich mit Wasser nicht, löst sich aber leicht in Alkohol und Aether und reagirt stark alkalisch. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich. Das salzsaure Salz kann aus der ätherischen Lösung der Base mit Salzsäuregas gut erhalten werden.

0,193 gr. Substanz gaben 0,1715 gr. Wasser und 0,568 gr. Kohlensäure.

0,240 gr. Substanz gaben 23 ccm Stickstoff bei 732 mm Druck und 16° C.

Gefunden	Berechnet für $C_9H_{13}N$
C 80,30	80,00 p. Ct.
H 9,87	9,62 „
N 10,75	10,37 „

Die Nitrosoverbindung, aus der wässerigen, schwefelsauren Lösung des schwefelsauren Salzes mit salpetrigsaurem Natrium erhalten, bildet ein leicht zersetzbares Oel.

Platindoppelsalz.

Dasselbe wurde durch Eingiessen der wässerigen Lösung des salzsauren Salzes in überschüssiges Platinchlorid in schönen, orangegefärbten Nadeln erhalten, welche in Wasser und Alkohol leicht löslich sind. Zur Analyse wurde es aus Wasser umkrystallisirt und bei 100° C. getrocknet.

Gefunden	Berechnet für $(C_9H_{13}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt 28,35	28,57	p. Ct.

Benzylidenmethylamin.

$$C_6H_5CH = NCH_3.$$

Dieses Condensationsproduct aus Benzaldehyd und Methylamin schliesst sich sowohl in seiner Darstellung als auch in seinen Eigenschaften vollkommen dem Benzylidenäthylamin an.

Sein Siedepunkt liegt in der Nähe desjenigen des Benzaldehydes, weshalb es nicht rein gewonnen werden konnte, was auch eine Stickstoffbestimmung ergab. Seine Darstellung und seine Reduction zu Methylbenzylamin lassen seine Zusammensetzung als unzweifelhaft erscheinen.

Methylbenzylamin.

$$N\begin{cases} CH_3 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{cases}$$

Die Darstellung aus Benzylidenmethylamin und Eigenschaften dieser Base sind denen des Aethylbenzylamins vollständig analog. Siedepunkt 184—185° C. (uncor.) bei 749 mm Luftdruck.

0,2355 gr. Substanz gaben 0,1975 gr. Wasser und 0,6855 gr. Kohlenäure.

0,253 gr. Substanz gaben 26 ccm Stickstoff bei 11° C. und 747 mm Luftdruck.

Gefunden	Berechnet für $C_8H_{11}N$	
C 79,38	79,33	p. Ct.
H 9,31	9,09	„
N 12,03	11,57	„

Platindoppelsalz.

Dasselbe ist dem des Aethylbenzylamin ganz ähnlich und war zur Analyse bei 100° C. getrocknet.

Gefunden	Berechnet für $(C_8H_{11}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt 29,81	29,80	p. Ct.

Ferner wurden noch Propylbenzylamin, Isobuthylbenzylamin und Amylbenzylamin dargestellt; dieselben zeigen noch einen stark basischen Character, denn sie reagiren stark alkalisch und riechen ebenfalls fischartig. Die Salze sind in Wasser und Alkohol leicht löslich, die Nitrosokörper ölig. Zur Darstellung der betreffenden Condensationsproducte wurden immer die wasserfreien Basen verwendet.

Benzylidenpropylamin.

$$C_6H_5CH = NC_3H_7.$$

Siedepunkt von 208—210° C. (uncor.) bei 744 mm Luftdruck.

0,227 gr. Substanz gaben 0,185 gr. Wasser und 0,678 gr. Kohlensäure.

0,248 gr. Substanz gaben 22 ccm Stickstoff bei 14° C. und 734 mm Barometerstand.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{13}N$	
C 81,45	81,63	p. Ct.
H 9,05	8,84	„
N 10,07	9,52	„

Propylbenzylamin.

$$N\begin{cases} C_3H_7 \\ C_6H_5CH_2 \\ H \end{cases}$$

Siedepunkt bei 210° C. (uncor.) und 741 mm Barometerstand.

0,174 gr. Substanz gaben 0,163 gr. Wasser und 0,513 gr. Kohlensäure.

0,2355 gr. Substanz gaben 20 ccm Stickstoff bei 15° C. und 745 mm Luftdruck.

Gefunden	Berechnet für $C_{10}H_{15}N$	
C 80,40	80,53	p. Ct.
H 10,40	10,06	„
N 9,74	9,39	„

Platindoppelsalz.

Dasselbe wurde in grossen, orangen, schön ausgebildeten schiefen Prismen erhalten.

Gefunden	Berechnet für $(C_{10}H_{15}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt 27,66	27,59	p. Ct.

Benzylidenisobuthylamin.

$$C_6H_5CH = NCH_2CH(CH_3)_2.$$

Dasselbe destillirt noch unzersetzt von 217—218° C. (uncor.) bei 735 mm Barometerstand.

0,3045 gr. Substanz gaben 0,255 gr. Wasser und 0,911 gr. Kohlensäure.

0,228 gr. Substanz gaben 18 ccm Stickstoff bei 14° C. und 736 mm Luftdruck.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{15}N$	
C 81,59	81,98	p. Ct.
H 9,30	9,31	„
N 8,98	8,69	„

Isobuthylbenzylamin.

$$N\begin{cases}CH_2CH(CH_3)_2\\C_6H_5CH_2\\H\end{cases}$$

Siedepunkt von 217—220° C. (uncor.) und 741 mm Druck.

0,3615 gr. Substanz gaben 0,340 gr. Wasser und 1,068 gr. Kohlensäure.

Gefunden	Berechnet für $C_{11}H_{17}N$	
C 80,57	80,98	p. Ct.
H 10,45	10,42	„

Das Platindoppelsalz fällt ölig aus, wird aber nach längerer Zeit fest.

Amylbenzylamin.

$$N\begin{cases}C_5H_{11}\\C_6H_5CH_2\\H\end{cases}$$

Siedepunkt bei 240° C. (uncor.) und 745 mm Luftdruck.

Analysirt wurde nur das daraus dargestellte gut krystallisirte Platindoppelsalz.

Gefunden	Berechnet für $(C_{12}H_{19}N.HCl)_2PtCl_4$	
Pt 25,41	25,42	p. Ct.

Aethylbenzyldithiocarbaminsäure.

$$CS\begin{cases}NC_2H_5C_6H_5CH_2\\SH\end{cases}$$

Wenn man eine alkoholische Lösung von Aethylbenzylamin mit Schwefelkohlenstoff versetzt, so tritt sofort Reaction unter Wärmeentwicklung ein; nach mehrstündigem Kochen wurde der Schwefelkohlenstoff und Alkohol abdestillirt, wobei sich hell gelb gefärbte, krystallinische Krusten ausschieden. Dieselben wurden zur Entfernung der überschüssigen Base mit verdünnter Schwefelsäure gewaschen und sodann aus Alkohol umkrystallisirt und damit gewaschen, wobei die Krystalle rein weiss wurden.

Der Analyse zufolge hatte sich das Salz der Aethylbenzyldithiocarbaminsäure gebildet und zwar nach folgender Gleichung: $CS_2 + 2C_2H_5C_6H_5CH_2NH =$

$$= CS\begin{matrix}N.C_2H_5C_6H_5CH_2\\SH.C_2H_5C_6H_5CH_2NH_2.\end{matrix}$$

Der Schmelzpunkt wurde bei 114° C. gefunden. Der Körper löst sich leicht in Schwefelkohlenstoff und Benzol, schwer dagegen in Aether und Ligroïn.

Bei der Darstellung der Verbindung scheint die Reac-

tion aber noch nach einer anderen Richtung zu verlaufen, denn beim Kochen der alkoholischen Lösung der Base mit Schwefelkohlenstoff am Rückflusskühler entweicht ziemlich viel Schwefelwasserstoff, was auf eine Bildung eines Thioharnstoffes schliessen lässt, wenigstens bleibt nach dem Auskrystallisiren obigen Körpers nach dem Verdunsten der Mutterlauge ein gelbes Oel zurück; darnach würden sich die alkylirten Benzylamine bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff gleichzeitig wie das Benzylamin und die fetten Amine verhalten.

Die Verbrennung wurde mit chromsaurem Blei ausgeführt und folgende Zahlen gefunden:

0,2395 gr. Substanz gaben 0,1665 gr. Wasser und 0,569 gr. Kohlensäure.

0,345 gr. Substanz gaben 25 ccm Stickstoff bei 12° C. und 743 mm Luftdruck.

Aus 0,200 gr. Substanz wurden 0,270 gr. schwefelsaurer Baryt erhalten.

Gefunden	Berechnet für $C_{19}H_{26}N_2S_2$	
C 64,70	65,89	p. Ct.
H 7,72	7,54	„
N 8,40	8,09	„
S 18,54	18,49	„

Schliesslich will ich noch einige Derivate des Amarins, das Isomere des Hydrobenzamids, erwähnen, welche ich durch Reduction desselben mit Natrium in alkoholischer Lösung erhalten habe. Ueber die Darstellung des Amarins aus Hydrobenzamid. Ann. 88, 127 und Ber. D. Chem. Ges. 18, 1678.

Zur Reduction wurde gewöhnlich die halbe Gewichtsmenge Natrium des angewandten Amarin verwendet; beim Ueberschreiten dieses Verhältnisses färbt sich die Lösung bald stark gelb. Nach der Beendigung der Reduction wurde die Lösung in Wasser gegossen, wobei sich eine gelb gefärbte, weiche Masse ausschied, welche man zur Entfernung des Alkalis am besten mit Wasser auskocht. Beim Kochen mit wenig Alkohol löste sich das gelbe Oel auf, während ein fester, weisser Körper im Rückstande blieb; die gelb gefärbte, heisse Lösung giesst man am besten vom Rückstande ab und bekommt dann den rückständigen Körper schon ziemlich rein, welcher aus Alkohol, in welchen er ziemlich schwer löslich ist, nadelförmig oder blätterig krystallisirt und den Schmelzpunkt 163° C. zeigt. Derselbe löst sich in Aether, Methylalkohol und Weingeist ziemlich schwer, sehr leicht dagegen in Benzol und Schwefelkohlenstoff.

Ich habe diesen Körper auch durch Reduction mit Natriumamalgam erhalten, aber erst nach oftmaligem Umkrystallisiren rein erhalten.

Die Analyse gab folgende Resultate:

I. 0,329 gr. Substanz gaben 0,1955 gr. Wasser und 1,0440 gr. Kohlensäure.

II. 0,2845 gr. Substanz gaben 18,5 ccm Stickstoff bei 14° C. und 732 mm Barometerstand.

III. 0,1745 gr. Substanz gaben 11,5 ccm Stickstoff bei 19° C. und 734 mm Luftdruck.

IV. 0,260 gr. Substanz gaben 0,1475 gr. Wasser und 0,8250 gr. Kohlensäure.

	Gefunden			
	I.	II.	III.	IV.
C	86,54			86,53 p. Ct.
H	6,60			6,30 „
N		7,36	7,31	„

Mit verdünnter Schwefelsäure erwärmt gibt der Körper Bittermandelöl, welches mit Wasserdampf übergetrieben wurde; das angewandte Amarin gab dagegen keine Spur von Benzaldehyd. Aus der rückständigen Lösung fiel auf Zusatz von Lauge ein Oel, welches bald fest wurde. Dasselbe wurde mit Aether ausgeschüttelt, nach der Vertreibung desselben blieb die Substanz als eine schwach gelblich gefärbte, nadelförmig gruppirte Krystallmasse zurück, welche von 108—113° C. schmolz. Sie gibt mit Säuren Salze, die schwefelsaure Lösung entwickelt mit salpetrigsaurem Kali beim Erwärmen Stickstoff, was auf eine primäre Base deutet. Platinsalz konnte keines erhalten werden.

I. 0,161 gr. Substanz gaben 0,1115 gr. Wasser und 0,4710 gr. Kohlensäure.

II. 0,1615 gr. Substanz gaben 19 ccm Stickstoff bei 22° C. und 745 mm Barometerstand.

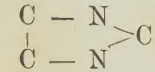
	Gefunden	
	I. II.	
C	79,78	p Ct.
H	7,69	„
N	13,05	„

Ausserdem habe ich noch eine zweite Base folgendermassen erhalten:

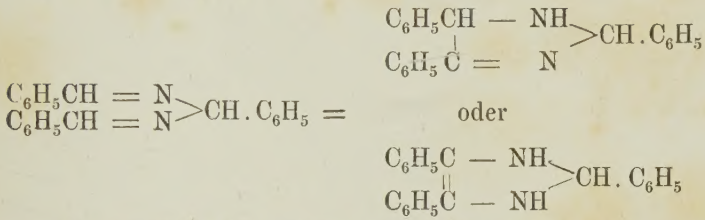
Die bei der Reduction des Amarins erhaltene gelbe Masse habe ich direct mit verdünnter Schwefelsäure versetzt und das entstandene Bittermandelöl mit Wasserdampf übergetrieben; aus der rückständigen Lösung konnte mit Lauge ein basisches Product abgeschieden werden, es gelang mir aber nicht, dasselbe zu krystallisiren. Mit überhitzten Wasserdampf gingen nur kleine Mengen über. Ich habe daher das salzsaure Salz in verdünntem Alkohol durch Erwärmen gelöst und diese Lösung zu einer heissen Lösung von Platinchlorid gegossen, worauf sich bald ein orangegelbes Platinsalz ausschied; aus verdünnter Salzsäure umkrystallisirt ergab die Analyse 18,15 p. Ct. Pt. Aus verdünntem Alkohol, dem ein wenig Salzsäure und Platinchlorid beigegeben wurde, nochmal umkrystallisirt zeigte dasselbe 18,30 p. Ct. Pt. Das Salz war zu beiden Analysen bei 100° C. getrocknet. Es ist in Wasser sehr schwer löslich und zersetzt sich damit theilweise.

Es hatte sich also das Amarin mit nascirendem Wasserstoff in eine Base und einen neutralen Körper gespalten, welch letzterer sich mit verdünnten Säuren unter Wasseraufnahme in Bittermandelöl und eine Base spaltete.

Die Constitution des Amarins ist bis jetzt noch nicht völlig aufgeklärt. Die Beziehungen des Amarins zum Lophin machen es wahrscheinlich, dass beide Verbindungen die Atomgruppe



enthalten und kann man sich nach E. Fischer[1]) die Entstehung der Base aus dem Hydrobenzamid durch eine der folgenden Gleichungen erklären.



Es musste daher ohne eingehendere Untersuchungen von der Aufstellung der Constitutionsformeln der oben erhaltenen Körper abgesehen werden, doch glaube ich für weitere Untersuchungen greifbare Anhaltspunkte gegeben zu haben.

---

1) Ann. 211, 217.